

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072986

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C10M103/02  
C09D 1/00  
F16C 33/24  
F16J 15/12  
G11B 5/72  
// C10N 40:18

(21)Application number : 11-250432

(71)Applicant : NAGASAKI PREFECTURE  
EBARA CORP

(22)Date of filing : 03.09.1999

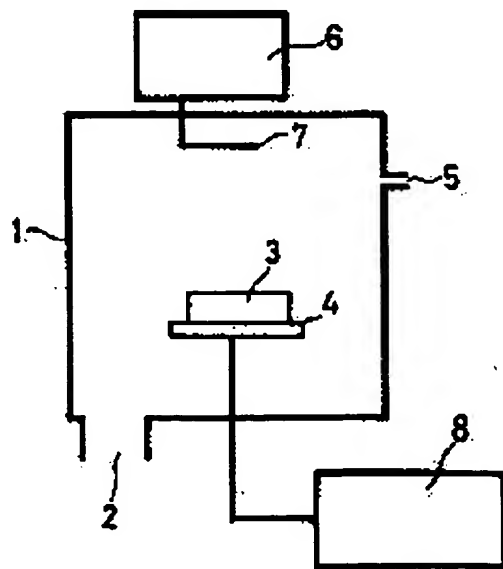
(72)Inventor : BABA TSUNEAKI  
SUMIYA MOMOKO  
NAGASAKA HIROSHI  
MIYASAKA MATSUSUKE  
ABE TORU  
NAGAI HIROSHI

## (54) SLIDING MEMBER HAVING THIN CARBON FILM COATING AND PREPARATION THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sliding member coated with a DLC film or an amorphous carbon film, that are excellent in wear resistance and sliding properties, by the PSII process, and a process for preparing the member.

SOLUTION: A sliding member has, on its sliding surface, a thin coating film having a hydrogen content of less than 30 atomic %, the thin film being composed of a diamond-like carbon film or an amorphous carbon film, that are prepared by the plasma source ion injection process, wherein ions are injected by forming a plasma around a base material 3 and applying a negative pulse voltage to the base material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[-  
[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[-  
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72986

(P2001-72986A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 1 0 M 103/02		C 1 0 M 103/02	Z 3 J 0 1 1
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	3 J 0 4 0
F 1 6 C 33/24		F 1 6 C 33/24	Z 4 H 1 0 4
F 1 6 J 15/12		F 1 6 J 15/12	Z 4 J 0 3 8
G 1 1 B 5/72		G 1 1 B 5/72	5 D 0 0 6
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-250432

(22) 出願日 平成11年9月3日 (1999.9.3)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月5日  
社団法人表面技術協会発行の「第99回講演大会講演要旨  
集」に発表

(71) 出願人 000214191

長崎県

長崎県長崎市江戸町2番13号

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 馬場 恒明

長崎県大村市池田2丁目1303-8 長崎県  
工業技術センター内

(74) 代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外2名)

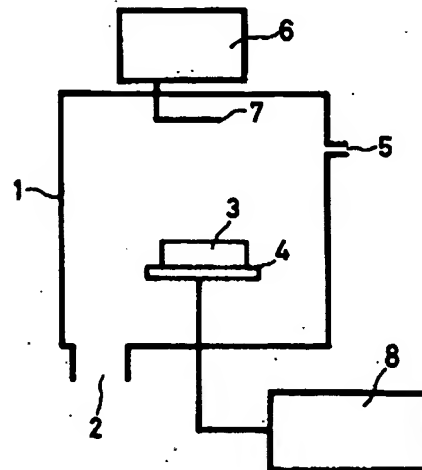
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン薄膜被覆を有する摺動部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性および摺動性に優れた DLC 膜あるいは非晶質カーボン膜を P S I I 法により被覆した摺動部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材 3 の周囲にプラズマを形成し、基材に負のパルス電圧を印加することによってイオン注入を行うプラズマソースイオン注入法により作製したダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜であって、水素含有量が 3 0 原子%未満である薄膜を摺動面に被覆した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の周囲にプラズマを形成し、基材に負のバルス電圧を印加することによってイオン注入を行うプラズマソースイオン注入法により作製したダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜であって、水素含有量が30原子%未満である薄膜を摺動面に被覆したことを特徴とする摺動部材。

【請求項2】 基材の周囲にプラズマを形成し、基材に負のバルス電圧を印加することによってイオン注入を行うプラズマソースイオン注入法を用い、第一に、メタンを原料とするプラズマを用いてカーボンイオンの注入を行い、第二に、トルエンを原料とするプラズマを用いてダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜を摺動面に被覆することを特徴とする摺動部材の製造方法。

【請求項3】 前記ダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜のビッカース硬度が $1500\text{ kg/mm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の摺動部材又はその製造方法。

【請求項4】 前記ダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜の中心線平均粗さが $0.5\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の摺動部材又はその製造方法。

【請求項5】 バルス電圧の値を $-4\text{ kV}\sim-50\text{ kV}$ 、パルスの繰り返し数を $50\text{ Hz}\sim2\text{ kHz}$ とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の摺動部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軸受、シールをはじめ、ハードディスク等の磁気記録媒体にも利用できるダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜を被覆した摺動部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 低摩擦係数だけでなく、耐摩耗性も要求される軸受、シール等の摺動部材には、従来、SiCや超硬合金等の硬い材料が用いられてきた。しかしながら、これらの材料は硬く、耐摩耗性に優れている反面、脆いという性質があるため、特に高速、高圧という環境で使用される場合、異物の侵入等の些細な外乱により、致命的な破壊が発生するという危険性があった。

【0003】 そこで、注目されたのが、材料の表層だけに特定の機能を付与する表面改質技術である。圧縮機用のドライガスシールに適用された事例では、非脆性材料である金属を基材とし、その上に、真空蒸着とイオン注入を同時に行うダイナミックミキシング(DM)法により、高硬度(ビッカース硬度 $3500\text{ kg/mm}^2$ )の窒化チタン(TiN)膜を形成することによって、シールおよび圧縮機の信頼性向上を達成している。

【0004】 DM法をはじめとするイオン注入を用いた

成膜は、基材と薄膜との界面にミキシング(混合)層が形成されるため、密着性に優れた膜を形成できるという特長がある。しかしながら、このようなイオンビーム照射を用いた方法の場合、ビームの指向性が高いため、立体形状物へ施工するには、複雑な試料駆動機構が必要であり、また、円筒形状の内面に均一にイオン注入を行うのは困難であるといった短所があるため、適用可能な摺動部材に限られていた。

【0005】 立体形状物や円筒内面への均一なイオン注入が可能な技術が、米国特許No.4,764,394

“プラズマソースイオン注入方法及びその装置”(“METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA SOURCE ION IMPLANTATION”)に開示されている。このプラズマソースイオン注入(以下「PSII」とする)法は、基材の周囲にプラズマを形成し、基材に負のバルス電圧を印加することによって、プラズマからイオンを引き出し、加速して、立体形状物にイオン注入を行う技術である。これまで困難とされていた円筒内面へ密着性に優れた膜を形成することができるため、表面改質技術適用範囲の拡大が期待できる。また、PSII法は多数個の一括処理が可能であるため、処理コストが低く、生産性に優れているという利点がある。

【0006】 PSII法において、カーボンを含有するガスを使用してプラズマを形成すると、ダイヤモンドライクカーボン(Diamond Like Carbon、以下「DLC」とする)膜あるいは非晶質カーボン膜を形成することが可能である。DLC膜は、ダイヤモンドと同様の結合( $sp^3$ )を含む非晶質カーボン膜であり、一般に硬く、摺動性に優れているとされ、軸受、シール等の高負荷の摺動部材の他、磁気記録媒体の保護膜のような軽負荷の摺動部材等、様々な製品への適用が期待されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、DLC膜と呼ばれる非晶質カーボン膜には $sp^3$ 結合の割合が異なる等、様々な性質のものが含まれており、製法や成膜条件により、得られるDLC膜に違いがあるため、DLC膜被覆摺動部材が必ずしも十分な性能を有しないという問題点があった。

【0008】 例えば、磁気記録媒体のような軽負荷の摺動部材において保護膜として用いられるDLC膜は、一般にスパッタ法、プラズマCVD法等により、形成されている。スパッタ法で形成した膜は密着性に優れるが、ピンホール欠陥が多い。記録密度の増大にともない、保護膜の極薄膜化(数nm)が求められているが、欠陥の多い膜では膜厚を薄くした場合、カバレージ性が問題となる。一方、プラズマCVD法で形成した膜は、カバレージ性に優れるが、密着性が劣るという欠点がある。

【0009】 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、耐摩耗性および摺動性に優れたDLC膜ある

いは非晶質カーボン膜をPSII法により被覆した摺動部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、基材の周囲にプラズマを形成し、基材に負のバルス電圧を印加することによってイオン注入を行うPSII法により作製したDLC膜あるいは非晶質カーボン膜であって、水素含有量が30原子%未満である薄膜を摺動面に被覆した摺動部材である。

【0011】PSII法では、基材ホルダーに固定された基材の周囲にプラズマを形成し、基材および基材ホルダーに負のバルス電圧を印加するが、基材に負の電圧を印加すると、プラズマ中の電子が遠ざかり、基材及び基材ホルダーの周囲全面にわたって均一に、イオンシースと呼ばれるイオンが残された領域が形成される。その後、このイオンシース中のイオンが基材に向かって加速され、基材および基材ホルダー面に対して垂直に入射する。このため、複雑形状物への均一なイオン注入が可能となっている。さらに時間が経過するとシース中のイオン密度が減少し、シースが拡大していくが、電圧がオフになると、再び基材はプラズマで覆われる。この動作が繰り返されて、イオン注入あるいは薄膜形成が行われる。プラズマの形成法としては、高周波放電、マイクロ波放電、熱フィラメント放電による方法等がある。

【0012】発明者らは、PSII法により作製したDLC膜あるいは非晶質カーボン膜被覆摺動部材において、膜の水素含有量が30原子%未満である場合に、極めて優れた耐摩耗性および摺動性を示すことを見いだした。水素は、炭化水素を原料として用いることにより膜中に含まれる。DLC膜あるいは非晶質カーボン膜の水素含有量は、製法や成膜条件によって大きく異なり、電気的特性、機械的特性等の膜の物性に影響を与える。膜中の水素は、ダングリングボンド（未結合手）のターミネーターとして働くとの考えもあるが、詳細は不明である。膜の水素含有量を30原子%未満とするには、基材に付与する負のバルス電圧を-4kV以上とすれば（絶対値を大きくすれば）良い（後述する表1参照）。

【0013】本発明において、基材の周囲に形成するプラズマの原料としては、炭素化合物を用いる。炭素化合物の例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

【0014】請求項2に記載の発明は、基材の周囲にプラズマを形成し、基材に負のバルス電圧を印加することによってイオン注入を行うプラズマソースイオン注入法を用い、第一に、メタンを原料とするプラズマを用いてカーボンイオンの注入を行い、第二に、トルエンを原料とするプラズマを用いてダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜を摺動面に被覆したことを特

徴とする摺動部材の製造方法である。

【0015】PSII法において、メタンを原料とするプラズマを用いた場合、カーボンイオンの注入効果が大きく、一方、トルエンを原料とするプラズマを用いた場合、成膜速度が速く、作製したDLC膜あるいは非晶質カーボン膜が硬い傾向にある。したがって、第一に、メタンを原料とするプラズマを用いてカーボンイオンの注入を行い、第二に、トルエンを原料とするプラズマを用いて、DLC膜あるいは非晶質カーボン膜を摺動面に被覆した摺動部材は、膜の密着性が良好で、優れた耐摩耗性、摺動性を示すものと考えられる。

【0016】請求項3に記載の発明は、前記ダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜のビッカース硬度が1500kg/mm<sup>2</sup>以上である請求項1または2記載の摺動部材又はその製造方法である。軸受、シール等に適用する場合、DLC膜あるいは非晶質カーボン膜のビッカース硬度（Hv）が1500kg/mm<sup>2</sup>以上であれば、異物の混入等によって摺動面が傷つく恐れが非常に小さい。

【0017】請求項4に記載の発明は、前記ダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜の中心線平均粗さが0.5nm以下である請求項1または2記載の摺動部材又はその製造方法である。PSII法に用いて中心線平均粗さを0.5nm以下にするには、バルス電圧の値を-4kV以上とすれば（絶対値を大きくすれば）良い（後述する図2参照）。

【0018】本発明の摺動部材の表面粗さは、ほとんど基材の表面粗さで決まると言ってよく、用途に応じ、適当なものを選べばよい。磁気記録媒体の場合には、ヘッドとの摩擦係数を低下させるため、表面に微細な凹凸を形成する加工（テクスチャー処理）が施されることがあるが、中心線平均粗さ（Ra）が0.5nm以下のDLC膜あるいは非晶質カーボン膜であれば、保護膜の表面粗さが問題とならない。

【0019】請求項5に記載の発明は、バルス電圧の値を-4kV~-50kV、バ尔斯の繰り返し数を50Hz~2kHzとする請求項1~4のいずれか1項に記載の摺動部材の製造方法である。

【0020】負のバルス電圧が-4kVより小さい（絶対値が4kVより小さい）場合には、硬さの劣る非晶質カーボン膜しか得られず、また、イオン注入深さが小さくなるため、密着性も劣る。一方、負のバルス電圧が-50kVより大きくなると、イオンシースが大きくなるために、多数個一括処理をする際に処理できる個数が少なくなり、処理コストが高くなる。また、高電圧バルスが発生させる電源が非常に高価である、放射線対策を施した大規模な設備が必要となる等のデメリットもある。

【0021】バ尔斯の繰り返し数については、50Hz~2kHzが好ましい。繰り返し数が50Hzより小さいと、成膜速度が遅く、実用的でない。基材の昇温によ

る変形や変質等の恐れは少ないが、パルスの繰り返し数が2kHzより大きくなると、成膜時の温度上昇によって、基材が変形する恐れがある。

【0022】本発明の摺動部材は、軸受、シールのような高負荷の摺動部材の他、磁気記録媒体をはじめとする軽負荷の摺動部材にも使用できる。磁気記録媒体の保護膜として用いられるDLC膜をPSII法で作製する場合は、プラズマCVD法と同様にカバレッジ性に優れた膜を形成できる上、イオン注入によりミキシング（混合）層が形成されるため、密着性にも優れた膜を形成できる。この場合は、基材に印加する負のパルス電圧が大きいと、磁性膜に損傷を与える恐れがあるため、-5kV程度にすることが望ましい。

【0023】本発明において、DLC膜あるいは非晶質カーボン膜を被覆する基材としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック等様々な材料を使用することができる。絶縁物質を基材に用いる場合には、基材に導電性材料の膜を被覆しておき、導電性材料の基材ホルダーで固定する等の手段により、成膜が可能となる。

【0024】本発明のDLC膜あるいは非晶質カーボン膜の厚さは限定されるものではなく、用途に応じて決めれば良いが、磁気記録媒体の保護膜等の軽負荷の摺動部材の場合には2nm～50nmが好ましく、軸受、シール等の高負荷の摺動部材の場合には、0.5μm～10μm、さらに好ましくは1～5μmを挙げることができる。なお、DLC膜あるいは非晶質カーボン膜を成膜する前に、PSII法によりArイオンスパッタクリーニングを行い、基材表面の酸化物等の除去を行っても良い。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基いて説明する。ただし、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。図1は、本発明の実施に使用するPSII装置の一例の概略図である。排気系2によって所定の真空中に保持された真空チャンバー1内に、基材3を保持する基材ホルダー4が設けられている。導入口5から炭素化合物を導入し、高周波電源6からアンテナ7に高周波電力を供給して、プラズマを発生させる。基材3および\*

\*基材ホルダー4には、高電圧パルス電源8によって負のパルス電圧が印加される。

【0026】（実施例1）基材として、ステンレス鋼（SUS630）およびSiウエハを用い、基材ホルダーに固定した後、真空チャンバー内を $2 \times 10^{-9}$  Torr以下の真空中に保持した。その後、アセチレンガスを真空チャンバー内が $8 \times 10^{-9}$  Torr程度になるまで導入し、高周波電源からアンテナに13.56MHzで出力50WのRF電力を供給して、プラズマを発生させた。基材に電圧-5kV、パルス幅50μs、繰り返し数100Hzのパルス電圧を印加して、ステンレス鋼基材では約1μm、Siウエハ基材では約500nmの膜厚となるようにDLC膜を成膜した。

（実施例2）実施例1と同じ基材を用い、パルス電圧を、電圧-15kV、パルス幅50μs、繰り返し数100HzとしてDLC膜を成膜した。その他の条件は実施例1と同じであった。

（実施例3）実施例1と同じ基材を用い、パルス電圧を、電圧-15kV、パルス幅50μs、繰り返し数1kHzとしてDLC膜を成膜した。その他の条件は実施例1と同じであった。

【0027】（比較例1）実施例1と同じ基材を用い、パルス電圧を、電圧-3kV、パルス幅50μs、繰り返し数100Hzとして非晶質カーボン膜を成膜した。その他の条件は実施例1と同じであった。

（比較例2）比較材として、DLC膜あるいは非晶質カーボン膜の被覆を行わない、実施例1と同じ基材を用意した。

【0028】実施例1、2、3および比較例1、2について、ボール・オン・ディスク方式による摩擦摩耗試験を実施した。大気中でディスク状のDLC膜あるいは非晶質カーボン膜被覆摺動部材を回転させ、固定したアルミナのボールを押し付けた。試験条件は、すべり速度0.21m/s、荷重0.5kgf、試験時間1200sである。結果を表1に示す。表1中のビッカース硬度は、5g荷重で測定したものである。水素含有量は水素前方散乱（HFS）法により分析した。

【表1】

	パルス 電圧 kV	繰り返し数 Hz	ball on disk 試験 最大摩耗深さ μm	水素 含有量 原子%	ビッカース 硬度 kg/mm <sup>2</sup>	剥離 有無
実施例1	-5	100	0.1以下	24	1800	無
実施例2	-15	100	0.1以下	19	3600	無
実施例3	-15	1000	0.1以下	—	3400	無
比較例1	-3	100	14	34	1000	有
比較例2	—	—	20	—	—	—

【0029】表1より、実施例1、2、3は、いずれもほとんど摩耗しておらず、非常に耐摩耗性に優れたDLC膜あるいは非晶質カーボン膜被覆摺動部材であることが明らかとなった。これに対し、比較例1は、比較例2

よりは改善されるものの、実施例のものと比較して耐摩耗性が劣っていた。また、比較例1では長期間大気中に放置した場合に剥離が認められた。実施例1、2、3は摺動試験後もDLC膜あるいは非晶質カーボン膜が剥離

せず、基材との密着性に関しても、実用に十分耐え得るものであることが確認された。

【0030】図2は、パルス電圧とDLC膜あるいは非晶質カーボン膜の中心線平均粗さ(Ra)との関係を示す図である。中心線平均粗さは、原子間力顕微鏡による観察視野内で求めたものである。負のパルス電圧が大きくなるにつれて、中心線平均粗さが小さくなっており、-4 kV以上で中心線平均粗さが0.5 nm以下となっていることがわかる。

【0031】図3は、本発明を磁気記録媒体に適用した場合の一構成例を示す断面図である。この磁気記録媒体は、基板9の両面に磁性層10が形成され、その外側に、本発明のダイヤモンドライクカーボン膜あるいは非晶質カーボン膜からなる保護層11が形成されている。

【0032】(実施例4) 図3のような磁気記録媒体を模擬した試料として、厚さ0.8 mm、φ2.5 inchのNi板にCo(79.5原子%) - Cr(18原子%) - Ta(2.5原子%)膜をスパッタ法により約30 nm成膜したものを基材とし、パルス電圧を、電圧-5 kV、パルス幅50 μs、繰り返し数100 HzとしてDLC膜を約30 nm成膜した。その他の条件は実施例1と同じであった。オージェ電子分光法による深さ方向組成分析結果を図4に示す。

【0033】(実施例5) 基材として、ステンレス鋼(SUS630)を用い、基材ホルダーに固定した後、真空チャンバー内を $2 \times 10^{-3}$  Torr以下の真空度に保持した。第1の工程として、メタンガスを真空チャンバー内が $7 \times 10^{-3}$  Torr程度になるまで導入し、高周波電源からアンテナに13.56 MHzで出力50 WのRF電力を供給して、プラズマを発生させた。基材に電圧-20 kV、パルス幅50 μs、繰り返し数100 Hzのパルス電圧を2時間印加し、イオン注入を行った。

【0034】その後、第2の工程として、トルエンガス\*

を真空チャンバー内が $6 \times 10^{-3}$  Torr程度になるまで導入し、高周波電源からアンテナに13.56 MHzで出力50 WのRF電力を供給して、プラズマを発生させた。基材に電圧-20 kV、パルス幅50 μs、繰り返し数100 Hzのパルス電圧を印加して、DLC膜を6時間成膜した。5 g荷重でのビッカース硬度を測定したところ、3000 kg/mm<sup>2</sup>と高硬度であり、密着力も良好であった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、耐摩耗性および摺動性に優れたDLC膜あるいは非晶質カーボン膜被覆摺動部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に使用するPSII装置の一例の概略図である。

【図2】パルス電圧とDLC膜あるいは非晶質カーボン膜の中心線平均粗さとの関係を示す図である。

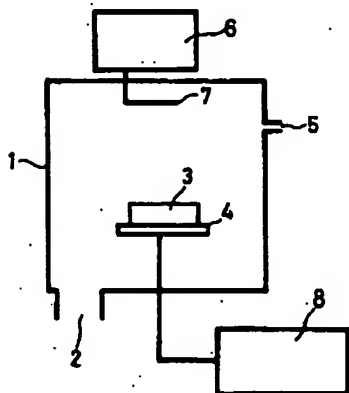
【図3】本発明を磁気記録媒体に適用した場合の一構成例を示す断面図である。

【図4】実施例4で作製した磁気記録媒体模擬試料の深さ方向組成分布を示す図である。

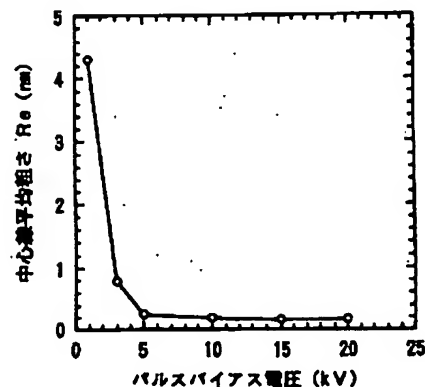
【符号の説明】

- 1 真空チャンバー
- 2 排気系
- 3 基材
- 4 基材ホルダー
- 5 導入口
- 6 高周波電源
- 7 アンテナ
- 8 高電圧パルス電源
- 9 基板
- 10 磁性層
- 11 保護層

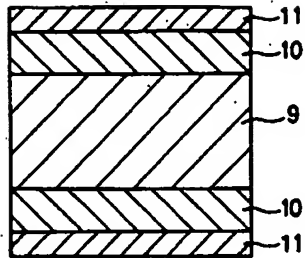
【図1】



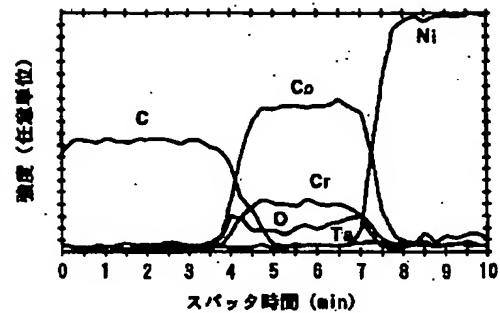
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
// C10N 40:18

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(72)発明者 角谷 桃子  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内  
(72)発明者 長坂 浩志  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内  
(72)発明者 宮坂 松甫  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 阿部 亨  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内  
(72)発明者 永井 弘  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

F ターム (参考) 3J011 CA05 DA02 QA04 SE02  
3J040 EA46 FA11  
4H104 AA04A LA03 PA01 PA16  
PA19 QA12  
4J038 AA011 HA021  
5D006 AA02 AA05 DA03 FA02